

極譜學

(第二冊)

I. M. 柯爾蜀夫等著

科學出版社

經濟學

（第二版）

王 健 主編

中國人民大學出版社

學 譜 極

第二冊 儀器及操作與無機極譜

I. M. Kolthoff 著
J. J. Lingane

許 大 興 譯
朱 新 德 校
梁 樹 權 重 校

科 學 出 版 社

1957

I. M. Kolthoff and J. J. Lingane

POLAROGRAPHY

Interscience Publishers

New York • London

1952

內 容 提 要

本書分“儀器及操作”與“無機極譜”兩部分，相當於原書第一卷的第二部分及第二卷的第三部分，詳盡地介紹了各種極譜測定用儀器及其操作方法，並討論了元素的極譜化學，選擇了許多測定元素的實用分析方法。

極 譜 學

第二冊 儀器及操作與無機極譜

翻譯者	許	大	興
出版者	科	學	出 版 社
北京朝陽門大街117號			
北京市書刊出版業營業許可證出字第061號			
印刷者	商	務	印 書 館
上海印刷廠			
總經售	新	華	書 店

1957年8月第一版	書號：0869	印張：97/8	插頁：8
1959年2月第二次印刷	開本：850×1168	1/32	
(滬)3,877—5,436	字數：198,000		

定價：(10) 2.00 元

第二冊 目 錄

儀 器 及 操 作

第十六章 極譜儀器	287
1. 人工操作裝置	287
2. 記錄式極譜儀	295
Heyrovsky-志方益三極譜儀	295
可見記錄式極譜儀	303
3. 檢流計或記錄器的校正	308
4. 檢流計或記錄器振盪的電容阻尼	311
5. 用微安培計測量極譜電流	314
6. 干擾擴散電流之補償	314
7. 殘餘電流之補償	317
8. 差示極譜和導數極譜	318
9. 示波極譜	323
第十七章 滴汞電極和極化池	338
1. 滴汞電極	338
製造	339
裝配	339
保護	341
特殊的滴下電極	342
噴汞電極	342
2. 極化池	343
銀絲或鉛絲陽極的應用	346
附有永久性外部陽極的極化池	346
微極化池	353
溫度的控制	356
第十八章 極譜分析中的尋常操作	359
1. 影響擴散電流的因素摘要	359
2. 半波電位的測量	360
3. 滴汞電極的校準	362
直接比較法	362
標準試樣比較法	363

經驗的校正曲線	363
加入標準法	365
內部標準法	366
使用擴散電流常數的絕對法	367
4. 初步分離的技巧	371
沉澱分離法	371
電解分離法(電流不變)	372
控制電位的電解分離法	374
抽提法分離金屬	379
5. 溶解空氣(氧)的除去	379
6. 以動物膠作為極大抑制劑時有關注意事項	381
7. 汞中毒	382
第十九章 使用固體微電極的伏安法	386
1. 固定鉑微電極	386
測量技術	387
(a) 其他類型的固定微電極	388
(b) 銀絲電極的應用	389
(c) 自動記錄	389
2. 由固定鉑絲電極所獲得的電流-電壓曲線舉例	390
金屬離子的澱積	390
氧化體和還原體均溶於液相的氧化和還原作用	391
發生氫的電流-電壓曲線	393
用固定鉑微電極所得到的電流-電壓曲線的一般特點	394
3. 旋轉鉑絲微電極	397
電極A	398
電極B	399
氧的還原	400
溴的還原	401
銀離子的澱積	402
亞鐵氰離子的氧化	402

無 機 極 譜

第二十章 鹼金屬	407
分別測定鉀和鈉	410

礦物,陶瓷等中鈉和鉀的測定	411
有機物中鈉和鉀的測定	412
鋁齊中的鈉	412
玻璃中的鈉	412
第二十一章 鈹、鎂、鹼土金屬和鎢	414
1. 鈹	414
2. 鎂	414
3. 鹼土金屬	415
鈣	415
鉀	416
鋇	417
4. 鎢	417
第二十二章 鈳、釷、鐳和希土元素	419
1. 鈳	419
2. 釷和鐳	420
3. 希土元素	420
鈾	420
鐳	421
釷	421
鈾	421
鐳	422
釷	423
鈾、鐳、鈾、釷和鈾	423
鐳	423
鐳	423
提要	424
第二十三章 鈳、鈳、鈳和鈳	426
1. 鈳	426
粘土中鈳的測定	428
鋼內鈳的測定	429
礦石中鈳的測定	429
2. 鈳	429
3. 鈳和鈳	429
第二十四章 鈳、鈳和鈳	431

1. 鈳	431
+ 5 價鈳	431
+ 4 價鈳	432
+ 3 價鈳	434
+ 2 價鈳	435
鋼中鈳的測定	436
2. 鈹	436
3. 鉍	436
第二十五章 鉻、鉬、鎢和鈾	438
1. 鉻	438
鉻酸鹽	440
鋼中鉻的測定	442
2. 鉬	442
磷的間接測定法	444
植物和土壤中的鉬的測定	445
礦石中鉬的測定	445
鋼中鉬的測定	445
3. 鎢	445
鋼中鎢的測定	446
4. 鈾	447
第二十六章 錳和銻	454
1. 錳	454
高錳酸鹽	457
生物體中錳的測定	457
合金中錳的測定	457
2. 銻	457
第二十七章 鐵、鈷、鎳和鉑族金屬	462
1. 鐵	462
亞鐵氰根離子	467
鐵氰根離子	467
合金中鐵的測定	467
2. 鈷	467
3. 鎳	472
合金中鎳的測定	475

4. 鉑族金屬	475
鈳	475
銻	475
鉍	476
銨	477
鉕	477
鉑	478
第二十八章 銅、銀和金	481
1. 銅	481
鐵存在時銅的測定	487
合金中的銅	487
礦石中的銅	487
用離子交換樹脂預先將銅濃縮	487
2. 銀	488
3. 金	488
第二十九章 鋅、鎘和汞	491
1. 鋅	491
合金中的鋅	493
鎘的化合物中的鋅	493
含鐵物質中的鋅	494
植物與生物體中的鋅	494
鋅銀白中的氧化鋅	495
塗料中的鋅	495
2. 鎘	495
合金中的鎘	497
生物體中的鎘	497
大氣塵埃中的鎘	497
3. 汞	497
第三十章 鋁、鎳、銻和鉍	501
1. 鋁	501
粘土中的鋁	502
人造水泥(Portland Cement)中的氧化鋁	502
酒中鋁的測定	503
Willard 及 Dean 法	503

合金中鋁的測定	505
玻璃和陶瓷中鋁的測定	505
2. 鎳	505
3. 鈷	506
4. 鈦	507
第三十一章 鋳、錫和鉛	510
1. 鋳	510
2. 錫	511
亞錫	511
正錫	514
銅合金中錫的測定	515
鋼中錫的測定	515
錫礦	515
食物和生物體中錫的測定	516
3. 鉛	516
合金中鉛的測定	517
冶煉廠熔爐產品中鉛的測定	517
天然水中鉛的測定	517
磷酸鉛殺蟲劑	517
汽油中的四乙鉛	517
塗料中鉛的測定	518
食物和植物中的鉛	518
生物體中鉛的測定	518
第三十二章 氮、磷、砷、銻和鉍	522
1. 氮	522
硝酸鹽和亞硝酸鹽	522
一氧化氮	527
氰和乙二酸腈胺	528
氰化物	529
硫氰酸鹽	529
2. 磷	530
磷酸鹽	530
焦磷酸鹽	530
3. 砷	530

4. 銻	533
5. 鉍	537
第三十三章 氧、硫、硒和碲	541
1. 氧	541
氣體中的氧	543
呼吸速度的極譜測定	543
生理液中的氧	544
天然水中的氧	544
污水中的氧	544
其他	545
Laitinen-Higuchi-Czuha 的超靈敏操作	545
過氧化氫	546
2. 硫	546
硫酸鹽	546
二氧化硫和亞硫酸根離子	547
連二亞硫酸根離子	549
硫代硫酸根離子	549
單體硫	550
硫離子	551
3. 硒	552
+ 6 價硒	552
+ 4 價硒	552
- 2 價硒	554
4. 碲	555
+ 6 價碲	555
+ 4 價碲	555
- 2 價碲	560
第三十四章 無機鹵素化合物、鹵離子的陽極波	563
1. 鹵氧化合物的還原波	563
高碘酸鹽	563
高氯酸鹽	564
溴酸鹽和碘酸鹽	564
氯酸鹽	566
次碘酸鹽	566

次氯酸鹽	566
2. 游離鹵素	566
3. 鹵離子的陽極波	567
第三十五章 合金和工業材料的分析	572
1. 以銅為主的合金	572
銅及鋅	572
銅、鋅、鎳、鉛及鐵	572
鉛	573
鎳	574
黃銅中銅和鋅的測定	574
錫、鉛、鎳和鋅	575
銅及鉛	578
鐵	578
2. 鋁合金	579
鐵、銅、鉛、鎳和鋅	579
合金溶液的製備	580
毋須分離以測定鐵和銅	580
大量鐵存在時測定銅	580
大量銅與鐵存在時測定鉛	581
鎳和鋅的快速測定法	581
分離法測定鎳	581
抽提法測定鉛和鋅	581
銅、鋅和錳	582
鉛	584
鋅	584
鉛和鋅	584
銅	584
錫	585
3. 鋁中的金屬雜質	585
鈉	586
4. 鎂合金	586
5. 以鋅為主的合金	587
銅、鉛和錫	587
鉛和錫	588

銅和錳	588
鋅-鈦合金	589
6. 鋅礦	589
銅、鎳和鋅	589
鉛和鎳	589
7. 塗料中的鉛和鋅	590
8. 鉛合金和錫合金	590
鋅	590
銅和鋅	591
鎳、鎳和錳	591
9. 精製鉛中的雜質	591
10. 銅和鐵合金	592
銅和鎳	594
鎳和鈷	595
銅、鎳和鈷	595
鎳	595
錳	596
鉻	596
鉬	597
鎢	597
鈳	598
鈦	599
錫	599
鉛	600
鋁	601
11. 玻璃	601
樣品溶液的配製	601
銀、鈉和鉀	602
鈣	602
鋅和鉛	602
鋁	602
銀(在含硫酸鹽的玻璃中)	603

第十六章

極 譜 儀 器

1. 人工操作裝置

極譜測量和電流滴定的主要儀器是比較簡單的，通常可從化學實驗室所用的各種儀器中裝配而成。用來測量極譜的電流-電壓曲線之線路的必要條件為：(a)加一可變的已知的電壓（範圍從 0 至 2 或 3 伏特）於極化池的設備；(b)用以測量所產生的小電流的工具，通常此種電流小於 100 微安培（ 10^{-4} 安培）。外加電壓的大小需要精確地測量到 ± 0.001 伏特，而測量電流的儀器其最大靈敏度必需為 0.01 微安培或更高。

所需的最簡單的線路之一如圖 XVI-1。此種線路用於教學特別有益，同時其精確度及準確度可能比任何商品極譜儀為高^[1]。

施於極化池的電壓可用變阻器或分壓器 R_1 （50 或 100 歐姆的無線電式電位計），該電壓由兩個 1.5 伏特的乾電池供給。

在記錄式極譜儀中電橋的電阻，相當於人工線路中的 R_1 ，為了使外加電壓與滑動接觸鍵的位置成正比，必須要比極化池線路的總電阻為小。這種條件在圖 XVI-1 的線路中並不必要，因為外加電壓是直接用电位計測量的，但 R_1 最好不超過約 100 歐姆。

電流是利用電位計以測量通過精密的 10,000 歐姆固定電阻 R_2 和串聯極化池所產生的 iR 降落。利用雙極雙連電鍵將接頭置換再用同一電位計測量施於極化池上的電壓。

從零點逐漸增加外電動勢而用电位計逐步測量其電壓以便獲得電流-電壓曲線。在每一次測量電壓的步驟中均需將電鍵置換，以測量通過 R_2 的電位降落 E ，並從歐姆定律 $i = E/R_2$ 推算其電流。若 $R_2 = 10,000$ 歐姆，則通過 R_2 的每一毫伏特電位降落即相當於

$10^{-3}/10^4 = 10^{-7}$ 安培或 0.1 微安培。

爲了加快測量並避免不必要的各點，可先用間隔較大的電壓，如 0.2 伏特，在有關全部電壓範圍內探測，並隨即作圖。在此法中可很快的顯示出極譜圖的性質，然後用較小量的增加電壓，如 0.01 伏特，適當增加一些實驗點以使極譜圖中迅速變化的部分能精密的確定。

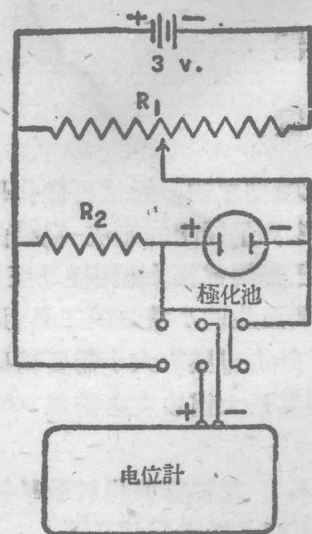


圖 XVI-1. 極譜分析和電流滴定的簡單人工裝置線路圖。

所用電位計需精確至 ± 0.1 毫伏特且其電壓範圍在 0 至 3 伏特。我們所熟知的 Leeds 及 Northrup 學生式電位計就很適用。此種學生式電位計的電壓範圍僅爲 0—1.6 伏特，但可用下法擴大爲 0—3.2 伏特，即將電位計連接於 Weston 標準電池電壓的二分之一處，例如若標準電池的電位爲 1.0180 伏特，則置於 0.5090 伏特處進行校準，然後將觀察所得之讀數乘 2 即可。

由於汞滴週期地生成和下落產生電流振盪，故在電位計線路中用作尋找零點的檢流計的週期必須要比汞滴下落間隔爲長。適宜的檢流計週期應爲汞滴下落間隔的三、四倍。若檢流計週期較短則需在兩極間插入電阻以加大其阻尼，此電阻應比儀器本身的臨界阻尼電阻爲小。可用該檢流計進行數次試驗以便決定適當的電阻，此電阻必須使檢流計的振盪在標度上不超過 2 厘米爲宜。在將電位計調節至零點的過程中以檢流計零點的兩側振盪的距離相等時即取爲平衡點。像 Leeds 及 Northrup 公司出品之“箱式”檢流計便很適用。適宜的檢流計其特性大致如下：靈敏度（臨界阻尼）每毫米爲 0.005 至 0.01 微安培，有臨界阻尼的週期爲 3 至 5 秒，內電阻 1000 歐姆，及臨界阻尼電阻爲約 7000 歐姆。此種檢流計的兩極再聯以

500 至 1000 歐姆的電阻即可使其達到所需的數值。

此種儀器的準確度決定於電位計的準確度和標準電阻 R_2 。按普通所用的電位計可精確至 ± 0.1 毫伏特而電位計具有通常的 0—1.6 伏特的範圍 $R_2 = 10,000$ 歐姆，顯然若測量在 0 至 160 微安培範圍內的電流則可精確至 ± 0.01 微安培。電位計上通常尚裝備有 0—0.016 伏特輔助“低壓範圍”，故用此種儀器的 0—1.6 微安培範圍的電流則測量的精確度可達 ± 0.0001 微安培，其精確度主要決定於 R_2 和電位計電橋的準確度。

若不利用通過標準電阻的 iR 降落來測量電流亦可直接用適當的檢流計進行，並用一精確而刻度均勻的電阻，如變阻器 R_1 ，則可直接讀取外加電壓。這些修改可以得到更便利的儀器，其精確度雖比圖 XVI-1 的線路為小但在大多數情況下還是合乎要求的。其基本線路如圖 XVI-2。

由伏特計 V 上讀取通過 AB 電橋的總電壓並利用可變電阻 R_1 調節至整數值。伏特計必須能讀出 0—3 伏特，精確度至少應為 ± 0.01 伏特。可變電阻 R_1 必須為電橋電阻的兩三倍以使電橋電壓可以在 3 至 4 倍的範圍中進行選擇。

圖 XVI-2 中的電橋電阻必須較小(不得大於 100 歐姆，最好是 50 歐姆)以保證電橋讀數與施於極化池上的電壓之間成線狀關係。所需的關係為：

$$E_a = (R_{AC}/R_{AB})E_b \quad (1)$$

其中 E_a 為施於極化池線路上的電壓， E_b 為通過電橋而用伏特計測量所得的電壓。以 i_B 代表不變的電橋電流，以 i_c 代表極化池的電

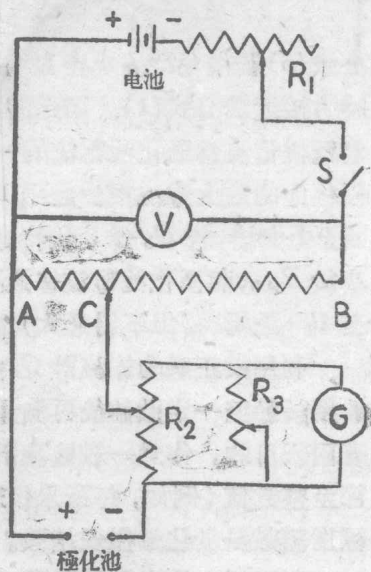


圖 XVI-2. 求電流-電壓曲線的簡單線路。

流,則施於極化池線路上的電壓應等於 A 和 C 之間的電壓降,即

$$E_a = E_{AC} = (i_B - i_C)R_{AC} \quad (2)$$

上式說明了若將極化池線路截斷則 A 和 C 之間的電位降將比原數值小 $i_C R_{AC}$, 因為一部分不變的電橋電流通過了極化池線路。通過電橋的總電壓 E_b 為常數值,可表示為

$$E_b = (i_B - i_C)R_{AC} + i_B R_{BC} \quad (3)$$

或當 $R_{AC} + R_{BC} = R_{AB}$ 時,

$$E_b = i_B R_{AB} - i_C R_{AC} \quad (4)$$

故由公式(2)和(4)可得:

$$E_a = \left(\frac{i_B R_{AC} - i_C R_{AC}}{i_B R_{AB} - i_C R_{AC}} \right) E_b \quad (5)$$

公式(5)僅在 $i_C R_{AC}$ 小至與 $i_B R_{AC}$ 和 $i_B R_{AB}$ 相比較而可以略而不計時方接近於公式(1)。因此需 i_B 大於 i_C 。按 R_{AC} 的極大值為 R_{AB} , 若電橋電流為極化池電流的一千倍則公式(1)可符合至 0.1%。由於極化池的最大電流很少超過 100 微安培 (10^{-4} 安培)故電橋電流必須為 0.1 安培,若 E_b 為 2 伏特,則電橋電阻相當於 20 歐姆。普通 R_{AC} 小於 R_{AB} , 而極化池電流普通要比 100 微安培小得多,故電橋電阻大至 100 歐姆時(但不得過大),尚無顯著差誤。

利用校正過的檢流計 G , 並備有一 Ayrton 分路, R_2 , 可將其靈敏度調節至一定數值後再測量電流(見圖 XVI-2)。第二個分路, R_3 , 有兩個目的, 作為一般檢流計的阻尼電阻和將儀器的最大靈敏度調節至整數值(例如, 每毫米代表 0.01 微安培整), 以便將任意刻度的標度讀數易於化為微安培數。

兩個精密的十進電阻箱可以用為 Ayrton 分路和阻尼電阻, 如圖 XVI-3 所示。兩個電阻箱的總電阻 $R_1 + R_2$ 可以調節至所需的阻尼程度; 最好是將 $R_1 + R_2$ 調節至整數值, 如 100 或 1000 歐姆, 然後再調節 R_1 與 $R_1 + R_2$ 的比率即可獲得所需的靈敏度。在調節過程中 R_1 增加時 R_2 即按同樣數值減小而使 $R_1 + R_2$ 保持不變。若用 S^0 (相當於 $R_2 = 0$) 表示檢流計的最大靈敏度, 則在其他 $R_1/(R_1 +$